
НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 621.79.05

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НИКЕЛИДА ТИТАНА В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. И. С. Сплавский

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

e-mail: spl-igor@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.

Принята к публикации 26.04.2021 г.

В статье представлены результаты исследования сплава с эффектом памяти формы на коррозионную стойкость в различных условиях эксплуатации применительно к соединениям трубопроводов муфтами из никелида титана.

Ключевые слова: эффект памяти формы, никелид титана, коррозия, мартенситное превращение, фазовые превращения, соединения трубопроводов

DOI: 10.31857/S0235711921040143

Сплавы на основе никеля и титана наряду с пластичностью, псевдоупругостью, ферроупругостью обладает рядом уникальных свойств, таких как проявление эффекта “памяти” формы, сверхупругости, изменение модуля упругости, предела текучести в процессе мартенситного превращения, сопровождающегося изменением кристаллической решетки. Также известна высокая коррозионная стойкость сплавов на основе титана в атмосферных условиях. Однако в литературе нет сведений по коррозионному поведению сплавов никелида титана.

Для оценки возможности его применения в качестве соединительных муфт для трубопроводов из разнородных металлических материалов возникла необходимость в определении коррозионной стойкости, как самого сплава, так и материалов соединяемых трубопроводов. Принимая во внимание свойства никелида титана изменять свои объемные параметры при резком изменении температурного воздействия, наряду с определением общей коррозионной стойкости возникла необходимость в изучении склонности к коррозионному растрескиванию.

Материал и методика исследования. Исследование стойкости к общей коррозии и к коррозионному растрескиванию. Коррозионным испытаниям подвергался сплав ТН1-К в состоянии поставки, химический состав которого: Ti – 50%; Ni – 46.8%; Fe – 3.0%; Si – 0.01%; C – 0.005%; N₂ – 0.02%; O₂ – 0.12%; H₂ – 0.001%. На общую коррозию испытывались образцы из прутка диаметром 20 мм.

Оценка склонности сплава ТН1-К к коррозионному растрескиванию проводилась в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007. Испытания проводились на образцах – пластинах размером 112 × 22 мм толщиной 4–5 мм. Торцы образцов фрезеровались механически. Испытания проводились на пяти параллельных образцах. Напряжения создавались методом изгиба образцов при постоянной деформации и составляли 90% от предела текучести основного материала. Исследовались также коррозионная стойкость трубопроводов из разнородных материалов, соединенных муфтой из никелида титана.

Таблица 1. Химический состав материалов, %

Наименование материала	ГОСТ, ОСТ, ТУ	Содержание легирующих элементов, %										
		Fe	C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Al	Mg	Mo	V
Сталь хромоникелевая 12Х18Н10Т с титаном	ЧМТУ 1-490-68	осн.	0.12	<u>1.0</u> 2.0	0.8	<u>17.0</u> 19.0	<u>9.0</u> 11.0	0.7	—	—	—	—
Немагнитный коррозионностойкий сплав 36НХТЮ	ЧМТУ 5834-57	осн.	—	—	—	<u>11.5</u> 13.0	<u>34.5</u> 36.5	<u>2.7</u> 3.2	<u>0.9</u> 1.2	—	—	—
Алюминиевомагнийевый сплав АМг6	ГОСТ 12592-67	—	—	<u>0.5</u> 0.8	—	—	—	<u>0.02</u> 0.10	осн.	<u>5.8</u> 6.8	—	—
Титановый сплав ВТ14	ОСТ1-900-13-71	—	—	—	—	—	—	осн.	<u>3.5</u> 4.5	—	<u>2.5</u> 3.5	<u>0.7</u> 1.5
Никелид титана ТН1	ТУОП 1-809-193-77	—	—	—	—	—	56.3	44.5	—	—	—	—

Исследование склонности к коррозионному растрескиванию и стойкости к общей коррозии проводилась в средах: 1) при полном погружении в водный раствор 3% NaCl (имитация морской воды); 2) в камере соляного тумана. Режим работы камеры: через каждые 15 мин распыление 3% раствора NaCl в течение 30 с, (имитация атмосферы приморских районов); 3) в условиях 98% относительной влажности воздуха (имитация атмосферы сельских районов); 4) в условиях 98% относительной влажности воздуха при концентрации сернистого газа (SO₂) равной 0.01% (имитация промышленных районов).

Испытания проводились при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$, время испытаний 90 суток.

Трубопроводы испытывались также в камере тепла и влаги при температуре 60°C и относительной влажности воздуха 98% (имитация тропического климата) в течение 90 суток.

Электрохимические исследования контактных пар. Для определения влияния контактов разнородных материалов через муфту из никелида титана на коррозионную стойкость этих материалов проводились электрохимические исследования. Электрохимические исследования были проведены на сплаве ТН1.

Замерялись контактные токи пар сплава ТН1, со сплавом 12Х18Н10Т, сплавами 36НХТЮ, ВТ-14 и АМг6. Химический состав материалов приведен в табл. 1.

Электрохимические исследования контактной коррозии металлов проводились в растворе 3% NaCl, имитирующем морскую воду. Образцы перед испытаниями зачищались наждачной бумагой, протирались спиртом. Замеры проводились в течение 24 часов. Через 24 часа испытаний образцы очищались от продуктов коррозии, промывались и взвешивались.

Оценка результатов исследований проводилась: по изменению внешнего вида; определением скорости коррозии в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007; определением времени до коррозионного растрескивания образцов; металлографическим анализом (на склонность к межкристаллитной коррозии и поверхностным дефектам типа трещин);

Оценка коррозионной стойкости трубопроводов проводилась: по изменению внешнего вида; по изменению герметичности стыков; металлографическим анализом муфты их никелида титана материала трубопроводов.

Результаты исследований. Общая коррозионная стойкость сплава ТН1-К. Испытания показали (табл. 2), что сплав ТН1-К обладает высокой стойкостью к общей коррозии во всех испытательных средах. Однако, в условиях, имитирующих промышленную атмосферу, скорость коррозии примерно на один порядок выше по сравнению с други-

Таблица 2. Общая коррозионная стойкость сплава ТН1-К

Условия испытаний	Скорость коррозии, мм/год	Группа и балл коррозионной стойкости по ГОСТ13819-68
Туманная камера	0.0004	Совершенно стойкий, 1 гр., 1 балл
3% раствор NaCl	0.0002	—
98% влажность	0.0002	—
Атмосфера 0.01% SO ₂	0.0015	Весьма стойкий, 1 балл

Таблица 3. Результаты коррозионных испытаний сплава под напряжением (время 90 суток)

Условия испытаний	Склонность к коррозионному растрескиванию	Результаты металлографического исследования
Туманная камера	Не склонен	Трещин и межкристаллитной коррозии нет
3% раствор NaCl	—	—
98% влажность	—	—
Атмосфера SO ₂	—	—

ми условиями. Внешний вид образцов практически не изменился. Металлографические исследования показали, что межкристаллитная коррозия и поверхностные дефекты типа трещин отсутствуют.

Стойкость к коррозионному растрескиванию. Из табл. 3 видно, что сплав ТН1-К не склонен к коррозионному растрескиванию под напряжением во всех испытательных средах. Внешний вид образцов остался без изменений, видимые продукты коррозии отсутствуют, склонности к межкристаллитной коррозии нет, поверхностных дефектов не обнаружено.

Результаты электрохимических исследований контактных пар. Из табл. 4 видно, что во всех случаях сплав ТН1-К является катодом. Плотность контактного тока в парах ТН1 со сталью 12Х18Н10Т и сплавами 36НХТЮ и ВТ14 незначительна (0.0008–0.0009 мА/см²), скорость коррозии сплава ТН1 даже несколько уменьшается. Заметно увеличивается контактный ток в паре ТН1-АМг6 (0.017 мА/см²). Это объясняется тем, что сплав АМг6 обладает отрицательным потенциалом в 3% растворе NaCl. В этом случае несколько возрастает скорость коррозии сплава ТН1.

Таким образом, приведенные данные позволяют считать неопасным контакт сплава ТН1 со сталью 12Х18Н10Т, и сплавами 36НХТЮ и ВТ14. Контактная пара ТН1-АМг6 является недопустимой и требует дополнительной защиты от коррозии.

Общая коррозионная стойкость трубопроводов, соединенных муфтой из сплава ТН1-К. Из табл. 5, следует, что в атмосфере 98% влажности трубопроводы из стали 12Х18Н10Т и титановых сплавов ОТ4 и ОТ4-0 остались без изменений. Во всех других более жестких условиях трубопроводы подвергаются коррозионным поражениям. Так, в соединениях 12Х18Н10Т+ОТ4 через муфту из ТН1-К со стороны трубопровода из 12Х18Н10Т под муфтой образовались бурые продукты коррозии.

Можно считать, что причиной их образования является контактная коррозия и наличие зазора. Металлографическим анализом межкристаллической коррозии на трубопроводах из стали и титана, а также на муфтах не обнаружено. Трубопроводы из 12Х18Н10Т и АМг6, соединенные муфтой ТН1-К, также подвергаются коррозионным поражениям в 3% растворе NaCl и туманной камере. Муфты со стороны алюминиевых трубопроводов имеют мелкие трещины. Можно предположить, что причиной возник-

Таблица 4. Результаты исследований контактной коррозии сплава ТН1-К в 3% растворе NaCl

Контактирующие материалы	Поллюсность	Скорость коррозии, г/м ² час		Плотность анодного тока, мА/см ²
		Без контакта	В контакте	
ТН1-К	катод	0.00009	0.00003	0.00008
12Х18Н10Т	анод	0.00017	0.00004	
ТН1-К	катод	0.00009	0.00001	0.00090
36НХТЮ	анод	0.00105	0.00169	
ТН1-к	катод	0.00009	0.00020	0.01700
АМг6	анод	0.00063	0.01341	
ТН1-К	катод	0.00009	0.00006	0.00014
ВТ14	анод	0.00020	0.00003	

Таблица 5. Результаты коррозионных испытаний трубопроводов различных материалов, соединенных муфтой из сплава ТН1-К

Материал трубопроводов	Условия испытаний	Внешний вид
ОТ4 + 12Х18Н10Т	98% влажности 3% раствор NaCl	Без изменений На трубопроводе из стали под муфтой видны продукты коррозии бурого цвета. Трещин нет
	Туманная камера	На трубопроводе из стали под муфтой видны продукты коррозии бурого цвета. Трещин нет
	Атмосфера	—
12Х18Н10Т + АМг3	Туманная камера	На трубопроводах из алюминиевого сплава белый налет продуктов коррозии. На муфте из ТН1-К со стороны алюминиевого трубопровода мелкие трещины. Трубопровод из стали без изменений
	3% раствор NaCl	—
ОТ4-0 + ОТ4-0	Камера тепла и влаги: T = 60°C, влажность 98%	Без изменений
12Х18Н10Т + 12Х18Н10Т	Камера тепла и влаги: T = 60°C, влажность 98%	Без изменений
АМг6 + АМг6	Камера тепла и влаги: T = 60°C, влажность 98%	На трубопроводах из сплава АМг6 с наружной стороны, в зазорах между муфтой и трубопроводом, наблюдается точечная и язвенная коррозия сплава

новения трещин является контактная коррозия, которая привела к образованию в зазоре под муфтой большого количества продуктов коррозии алюминия. Известно, что объем продуктов коррозии алюминия значительно больше объема прореагировавшего металла. Это может привести к созданию на краях муфты напряжений, превышающих допустимые, что может привести к появлению надрывов. Другой возможной причиной появления трещин в муфте могли быть внутренние напряжения, превышающие допустимые для никелида титана.

После коррозионных испытаний соединения трубопроводов прошли проверку на герметичность в соответствии с ГОСТ 30703-2001. Давление гелиево-воздушной смеси при испытаниях на герметичность для соединений ОТ4+12Х18Н10Т составляло 6^{+1} МПа и 2^{+1} МПа – для соединений 12Х18Н10Т+АМг3. Результаты испытаний показали, что все проверяемые соединения сохранили герметичность. Соединения 12Х18Н10Т+АМг3 через муфту ТН1-К, прошедшие коррозионные испытания в 3% растворе NaCl, проверке на герметичность не подвергались в связи со значительной коррозией алюминиевого трубопровода [7].

Металлографическими исследованиями шлифов, вырезанных из сплава АМг6 в районе зазора между муфтой и трубопроводом, установлено, что с наружной стороны трубопроводов наблюдалась точечная и язвенная коррозия сплава. Максимальная глубина коррозионных поражений алюминиевого сплава после 90 суток испытаний в камере тепла и влаги составляла 0.4 мм.

Выводы. Проведенные коррозионные испытания никелида титана показали, что сплав обладает высокой стойкостью к общей коррозии в морской воде, влажной, промышленной и морской атмосфере (ГОСТ Р 9.905-2007). Сплав склонен к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию в атмосферных и морских условиях. Контакт сплава со сталью 12Х18Н10Т, сплавами 36НХТЮ, ВТ14 и ВТ1-0 является допустимым. Алюминиевые сплавы АМг3 и АМг6 в контакте с ТН1 и ТН1-К требуют дополнительной защиты от коррозии. Трубопроводы из стали 12Х18Н10Т и сплавов ОТ4 и ОТ4-0, соединенные муфтой из никелида титана, сохранили работоспособность при испытаниях в морских и атмосферных условиях. Трубопроводы из алюминиевых сплавов АМг3 и АМг6 в паре с трубопроводами из стали 12Х18Н10Т в этих условиях требуют дополнительной защиты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сахвадзе Г.Ж., Славский И.С. Особенности применения технологии лазерно-ударно-волновой обработки к титановым сплавам с памятью формы. V International scientific conference “Mechanical Science and Technology Update” 16–17 March 2021. Omsk, Russia (В печати).
2. Хасьянова Д.У. Технологическое обеспечение качества изготовления муфт ТМС и сборки трубопроводов. Дис. ... канд. наук. Москва. МГУПИ, 2012. 115 с.
3. Khasyanova D.U. The mechanism of fretting corrosion of details from alloy with shape memory effect. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 996 012014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/996/1/012014>
4. Lotkov A.E., Grishkov V.E., Timkin V.N., Baturin A.E., Zhapova D. Yield stress in titanium nickelide-based alloys with thermoelastic martensitic transformations // Materials Science and Engineering A. 2019. V. 744. P. 74.
5. Lotkov A.I., Kuznetsov A.V. Elastic properties of Ti-Ni single crystals preceding B2 → B19' and B2 → R → B19' martensitic transformations // Physics of Metals and Metallography. 1988. V. 66 (5). P. 65.
6. Шишкин С.В., Махутов Н.А. Расчет и проектирование силовых конструкций на сплавах с эффектом памяти формы. Ижевск: Научно-издательский центр “Регулярная и хаотическая динамика”, 2007. 412 с.
7. Хасьянова Д.У. Условия существования R-состояния в сплаве на основе TiNi. Проблемы машиностроения и автоматизации. 2020. № 4. С. 27.
8. Махутов Н.А., Шишкин С.В. Безопасные соединения трубопроводов с эффектом памяти формы. М.: ИМАШ РАН, 1999. 504 с.